

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平9-80396

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333			G 0 2 F 1/1333	
1/13	5 0 0		1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-233930

(22) 出願日 平成7年(1995)9月12日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 中田 秀俊

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B-206

(72) 発明者 武内 尚志

千葉県佐倉市大崎台1-28-1-A-309

(72) 発明者 藤澤 宜

千葉県印旛郡白井町けやき台2-2 プラ
ザ西白井2-5-206

(72) 発明者 相澤 政男

埼玉県蓮田市綾瀬8-2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 液晶デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶とポリマーとから成る調光層を有する液晶デバイスにおいて、コントラストが良好で、電圧保持率が高く、耐熱性に優れた液晶デバイスを提供すること。

【解決手段】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、(1) 25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある液晶組成物及び(2) 25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃) 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある重合性組成物を含有する調光層形成材料を挟持した後、重合性組成物を重合させることによって、液晶組成物及び透明性高分子物質を含有する調光層を2枚の基板間に有する液晶デバイスの製造方法。

1-3

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、液晶組成物及び重合性組成物を含有する調光層形成材料を挟持した後、重合性組成物を重合させることによって、液晶組成物及び透明性高分子物質を含有する調光層を2枚の基板間に有する液晶デバイスの製造方法において、

液晶組成物として、25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある液晶組成物を使用し、重合性組成物として、25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある重合性組成物を使用することを特徴とする液晶デバイスの製造方法。

【請求項2】 調光層形成材料が更に光重合開始剤を含有し、光重合開始剤の含有量が重合性組成物の2重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の液晶デバイスの製造方法。

【請求項3】 調光層形成材料が等方性液体状態を示す温度で重合性組成物を重合させることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大面積になし得る液晶デバイスの製造方法に関し、更に詳しくは、光の遮断、透過を電氣的又は熱的に操作し得るものであって、文字や図形を表示し、高速応答を以て電氣的に表示を切り換えることによって、広告板、案内板、装飾表示板等の表示体、OA器材などのディスプレイ等のハイインフォメーション表示体として利用される液晶デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】偏光板や配向処理を要さず、明るくコントラストの良い、大型で廉価な液晶デバイスとして、特表昭58-501631号公報、米国特許第4435047号明細書には、液晶のカプセル化により、ポリマー中に液晶滴を分散させ、そのポリマーをフィルム化した調光層を有する液晶デバイスが知られている。ここでカプセル化物質としては、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール等が提案されている。

【0003】ポリビニルアルコールでカプセル化された液晶分子は、それが薄層中で正の誘電異方性を有するものであれば、電界の存在下でその液晶分子が電界の方向に配列し、液晶の屈折率 n_0 とポリマーの屈折率 n_p が等しいときには、透明性を発現する。電界が除かれると、液晶はランダム配列に戻り、液晶滴の屈折率 n_0 よりずれるため、液晶滴は、その境界面で光を散乱し、光の透過を遮断するので、薄層体は白濁する。

【0004】このように、液晶滴を分散包蔵したポリマーを薄膜としている技術は、上記のもの以外にもいくつか知られており、例えば、特表昭61-502128号

公報には、液晶エポキシ樹脂中に分散したもの、特開昭62-2231号公報には、特殊な紫外線硬化ポリマー中に液晶が分散したもの、特開昭63-271233号公報には、光硬化性ビニル系化合物と液晶との溶解物において、上記光硬化性ビニル系化合物の光硬化に伴う液晶物質の相分離を利用し調光層を形成させた技術が開示されている。

【0005】また、液晶デバイスの実用化に要求される重要な特性である低電圧駆動特性、高コントラストを可能にするために、特開平1-198725号公報には、液晶材料の連続層中にポリマーを三次元網目状構造に形成せしめ、液晶デバイスの低電圧駆動を可能にした技術が開示されている。

【0006】液晶材料の連続層中に三次元網目構造を有するポリマーを形成して成る調光層を有する液晶デバイスをはじめとして、液晶とポリマーとから成る液晶デバイスにおいては、ポリマー形成材料中の不純物が液晶に溶け、電圧保持率を低下させ、表示特性、信頼性を低下させるという問題があった。

【0007】特に、アクティブ・マトリックス駆動方式を用いて動作をさせる場合、比抵抗値を上げ、電圧保持率を高めることが必要不可欠となっている。

【0008】高電気抵抗の液晶デバイスを得るために、特開平4-298507号公報には、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗値を有する精製された重合性組成物を用いて調光層を形成する方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平4-298507号公報に記載の方法によって得られる調光層の比抵抗値は $3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、この比抵抗値では高い電圧保持率は得られず、アクティブ・マトリックス駆動を行う材料としては不適切であった。

【0010】本発明が解決しようとする課題は、液晶とポリマーとから成る調光層を有する液晶デバイスにおいて、コントラストが良好で、電圧保持率が高く、耐熱性に優れた液晶デバイスを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明に到った。

【0012】即ち、電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、液晶組成物及び重合性組成物を含有する調光層形成材料を挟持した後、重合性組成物を重合させることによって、液晶組成物及び透明性高分子物質を含有する調光層を2枚の基板間に有する液晶デバイスの製造方法において、液晶組成物として、25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある液晶組成物を使用し、重合性組成物として、25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある重合性組成物を

使用することを特徴とする液晶デバイスの製造方法を提供

【0013】本発明で使用する基板は、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等であっても良く、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルムの如きものであっても良い。そして、基板は2枚が対向して適当な間隔を隔てて得るものであり、その少なくとも一方は透明性を有し、その2枚の間に挟持される液晶層及び透明性高分子物質を有する層からなる調光層を外界から視覚させるものでなければならない。但し、完全な透明性を必須とするものではない。

【0014】また、調光層の抵抗値を低下させないため、2枚の基板は表面を適度に洗浄されたものを使用することが好ましい。

【0015】洗浄方法としては、中性洗剤、化学洗浄液、有機溶剤、超純水による洗浄があげられ、これら化学洗浄に物理洗浄方法である、ブラシ、ジェットスプレー、超音波洗浄等を組み合わせる方法が好ましい。また、上記ウェット洗浄に加えてドライ洗浄方法であるU

V・オゾン洗浄、プラズマ、レーザー洗浄を併用しても良い。

【0016】もし、この液晶デバイスが、デバイスの一方の側から他方の側へ通過する光に対して作用させるために使用される場合は、共に適宜な透明性が与えられる。この基板には、目的に応じて透明、不透明の適宜な電極が、その前面又は部分的に配置されても良い。但し、プラスチックの如き柔軟性を有する材料の場合には、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等に固定したうえで本発明の液晶デバイスに用いることができる。

【0017】また、2枚の基板間には、通常、周知の液晶デバイスと同様、間隔保持用のスペーサーを介在させることもできる。

【0018】スペーサーとしては、例えば、マイラー、アルミナ、ロッドタイプのガラスファイバー、ガラスビーズ、ポリマービーズ等種々の液晶セル用のものを用いることができる。

【0019】本発明で使用する液晶組成物は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、2種以上の液晶化合物や液晶化合物以外の物質も含んだ混合物であっても良く、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものであれば良く、そのうちの正の誘電異方性を有するものが好ましい。用いる液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶が好ましく、ネマチック液晶が特に好ましい。その性能を改善するために、コレステリック液晶、カイラルネマチック液晶、カイラルスメクチック液晶等やカイラル化合物が適宜含まれていてもよい。

【0020】本発明で使用する液晶組成物は、以下に示した化合物群から選ばれる1種類以上の化合物から成る配合組成物が好ましく、液晶材料の特性、即ち、抵抗

値、等方性液体と液晶の相転移温度、融点、粘度、屈折率異方性(Δn)、誘電率異方性($\Delta \epsilon$)及び重合性組成物等との溶解性等を改善することを目的として適宜選択、配合して用いることができる。

【0021】液晶材料としては、安息香酸エステル系、シクロヘキシルカルボン酸エステル系、ビフェニル系、ターフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、ビフェニルシクロヘキサン系、ピリミジン系、ピリジン系、ジオキサン系、シクロヘキサンシクロヘキサンエステル系、シクロヘキシルエタン系、トラン系、アルケニル系等の各種液晶化合物が使用される。

【0022】液晶材料の具体例としては、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル4'-置換シクロヘキサン、4-置換4"-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)5-置換ピリジン等を挙げることができる。

【0023】25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある液晶組成物は、液晶組成物を構成する個々の液晶化合物において、再結晶を繰り返すなどの方法により精製度が高い液晶化合物を使用すると共に、3, 4-ジフルオロフェニル基又は3, 4, 5-トリフルオロフェニル基を有する3環系のトラン系化合物の如き比抵抗値が高い液晶化合物を使用し、逆にシアノフェニル基を有する液晶化合物の如き比抵抗値が低い材料を配合しない方法により調製することができる。また、 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗値は、現在の測定技術で測定することは困難であるが、 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗値を有する液晶組成物であればさらに好ましい。

【0024】調光層形成材料中の液晶組成物の含有率は、60~98重量%の範囲が好ましく、70~90重量%の範囲が特に好ましい。

【0025】本発明で使用する重合性組成物は、重合体形成モノマー、オリゴマーであって、これらのモノマー及びオリゴマーは2種類以上併用することもできる。

【0026】重合体形成モノマーとしては、例えば、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン；置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリンジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルの如き基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールトリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール等のモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアリルフタレート、2-、3-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルメタクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物；トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール（ジ又はトリ）（メタ）アクリレート；ネオペンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート1モルとフェニルイソシアネート若しくはn-ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物；ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート；トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のポリ（メタ）アクリレート；トリス（ヒドロキシエチル）リン酸のポリ（メタ）アクリレート；ジ（ヒドロキシエチル）ジシクロペンタジエンのモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレート；ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；直鎖脂肪族ジアクリレート；ポリオレフィン変性ネオペンチルグリコールジアクリレート等を挙げることができる。

【0027】重合体形成オリゴマーとしては、例えば、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート等、各種アクリレートオリゴマーを用いることができる。

【0028】一般に市販されている上記の如き重合体形成モノマー、オリゴマー等は、種々の不純物を含有し、その比抵抗値は $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが大多数である。これを、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗値に高めるためには各種の精製法が適用される。

【0029】例えば、精密分別蒸留による方法、純水又は超純水にて洗浄を繰り返す方法、水に不溶な溶媒（ヘキサン、酢酸エチル、石油エーテル、エチルエーテル、ベンゼン等、もしくはこれらの溶媒の混合物）で希釈した後、純水又は超純水にて洗浄を繰り返して行う方法、

活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、活性白土、ゼオライト、有機樹脂系吸着剤等の吸着剤を用いて不純物を吸着、除去する方法等により精製が行われる。これらの方法をいくつか組み合わせて精製を行うことがより好ましく、より良好な結果が得られる。

【0030】25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある重合性組成物を用いることにより、良好な電圧保持率特性を有する液晶デバイスを得ることができる。また、 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗値は、現在の測定技術で測定することは困難であるが、 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗値を有する重合性組成物を用いるとさらに良好な電圧保持率特性を有する液晶デバイスを得ることができる。

【0031】調光層形成材料中には、上記した液晶組成物及び重合性組成物のほかに、必要に応じて、光重合開始剤の如き重合開始剤、連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤等を含有させることができる。

【0032】重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1116」）、2-メチル-1-〔メチルチオ〕フェニル-2-モリホリノプロパン-1（チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」）、ベンジルジメチルケタール（チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」）、2, 4-ジエチルチオキサントン（日本化薬社製「カヤキュアDETX」）、とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製「カヤキュアEPA」）との混合物、イソプロピルチオキサントン（ワードブレキンソツ社製「カンタキュア-ITX」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物、アシルフォスフィンオキシド（BASF社製「ルシリントPO」）等が挙げられる。

【0033】重合開始剤の使用割合は、重合性組成物総量の0.1～10.0重量%の範囲が好ましく、高い電圧保持率を維持するためには、0.1～2.0重量%の範囲がより好ましい。

【0034】調光層形成材料を2枚の基板間に介在させるには、この調光層形成材料を基板間に注入しても良いが、一方の基板上に適当な溶液塗布機やスピンコーター等を用いて均一に塗布し、ついで他方の基板を重ね合わせ圧着させても良い。

【0035】また、一方の基板上に調光層形成材料を均一な厚さに塗布し、重合用エネルギーを供給することによって重合性組成物を重合硬化させて調光層を形成した後、他方の基板を貼り合わせる液晶デバイスの製造方法も、また有効である。

【0036】重合用エネルギーとしては、重合性組成物

が適切に重合できるものであれば良く、例えば、紫外線、可視光線、電子線等の放射線や熱等が挙げられる。

【0037】特に、紫外線による方法は好適である。また、調光層形成材料の等方性液体状態を保持しながら紫外線を照射することは、均一な調光層を形成する上で好ましい。

【0038】液晶組成物中で重合性組成物を重合させるには、一定の強さ以上の光強度及び照射量を必要とするが、それは重合性組成物の反応性及び光重合開始剤の種類、濃度によって左右され、適切な光強度の選択により三次元網目状構造の形成、及びその網目の大きさを均一にすることができる。

【0039】更に、時間的、平面的に均一に照射することは、基板間に介在する重合性組成物に瞬間的に強い光を照射して重合を進行させ、これによって網目の大きさを均一にする上で効果的である。即ち、適切な強度でパルス上に紫外線を照射することにより、均一な三次元網目状構造を有する透明性高分子物質を液晶中に形成することができる。

【0040】このようにして製造される液晶デバイスの調光層中に形成される透明性高分子物質は、その中に液晶組成物を分散する構造のものでもよいが、三次元網目状構造を有するものがより好ましい。

【0041】この透明性高分子物質の三次元網目状構造には液晶組成物が充填され、かつ、液晶組成物が連続層を形成することが好ましく、液晶組成物の無秩序な状態を形成することにより光学境界面を形成し、光の散乱を発現させる。

【0042】液晶組成物の連続層と、この液晶組成物の連続層中に三次元網目状の透明性高分子物質とから成る調光層を有する液晶デバイスを安定的に製造するには、調光層形成材料が等方性液体状態を示す温度で重合性組成物を重合させることが好ましい。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】なお、以下の実施例及び比較例において、電圧保持率は、極性を交互に変えた電圧10ボルト、64 μ 秒のパルスを調光層に印加して、16m(ミリ)秒間の2枚の電極間の電圧の変化を16m(ミリ)秒間測定して電圧変化の積分値を求め、この値を電圧が変化しない場合の積分値で除算して百分率で電圧保持率を算出した。また、150℃の恒温槽に調光層を1時間放置する耐熱試験を行い、その前後の電圧保持率を測定した。

【0045】比抵抗値は、ソーラトロン社製インピーダンスアナライザー(1260型)を用いて測定された値である。また、紫外線の強度は、ウシオ電機社製ユニメーター「UIT-101」と受光素子「UVD-365PD」を用いて測定した値である。

【0046】更に、以下実施例において使用したモノマーのうち精製されたものはいずれも次の方法により精製を行ったものを用いた。

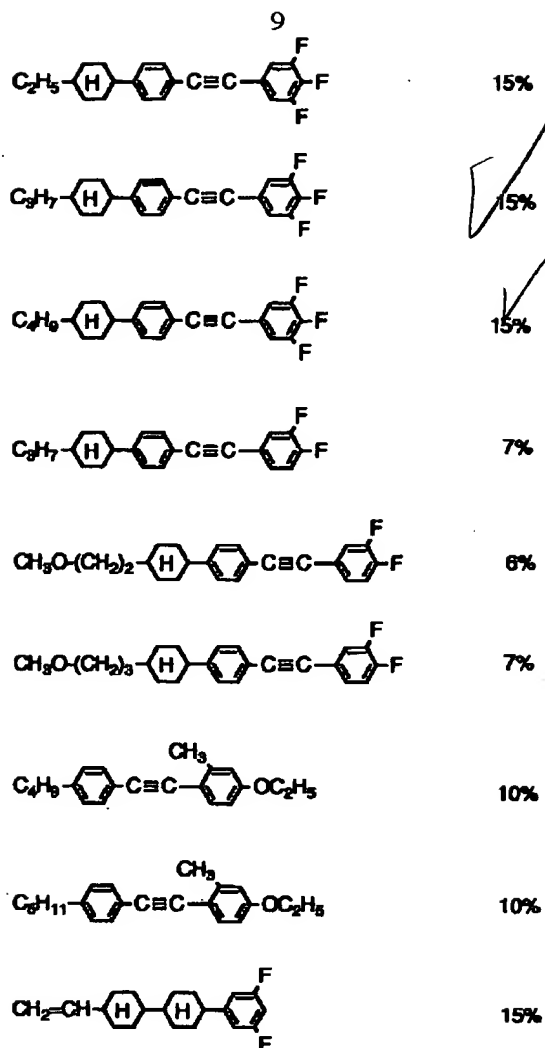
【0047】n-ヘキサン及び酢酸エチルを3:1(重量比)の割合で混合させた溶媒1200mlに精製を行うモノマー40gを溶解し、更に超純水(18M Ω ·cm)800mlを加え分液漏斗にて10分間振盪後、二層を分離し水層のみを捨て、再度同量の超純水を入れ同様の操作を5回繰り返した。次に洗浄された油層に、モレキュラーシーブス4A 1/16(和光純薬社製)100gを投入し、一晚乾燥させた後、ろ過、濃縮、減圧乾燥させて水洗されたモノマーを得た。さらに、このモノマーをアルミナ(富田製薬社製トミックスAD300)を充填したカラムにより処理を行い目的とするモノマーを得た。

【0048】(実施例1)下記に示した組成から成る液晶組成物(A)75.52重量%、「KU-760」(荒川化学社製ジアクリレート)12重量%、「IMA」(共栄社製イソミリスチルアクリレート)12重量%及び「イルガキュア651」(チバガイギー社製重合開始剤ベンジルジメチルケタール)0.48重量%(重合性組成物に対して2.0重量%)から成る調光層形成材料を12.0 μ mのガラスファイバー製スベサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、重合性化合物を硬化させて液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さ12.0 μ mの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0049】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質を確認することができた。

【0050】液晶組成物(A)の組成:

【化1】



【0051】なお、実施例1で使用した「KU-760」及び「IMA」はいずれも前記方法により精製されたもので、25℃における比抵抗値は前者が $1.09 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、後者が $4.64 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、液晶組成物(A)の25℃における比抵抗値は $3.15 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0052】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で98.0%、80℃で96.0%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で98.5%、80℃で95.0%であった。

【0053】(実施例2) 実施例1で使用した液晶組成物(A) 75.52重量%、実施例1で使用した「KU-760」12.0重量%、「ISA」(共栄社製イソステアリルアクリレート) 12.0重量%及び「イルガキュア651」0.48重量%(重合性組成物に対し2.0重量%)からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の

紫外線を60秒間照射することによって、重合性化合物を硬化させて、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さ12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0054】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質を確認することができた。

【0055】なお、実施例2で使用した「ISA」は前記方法により精製されたもので、その25℃における比抵抗値は $1.30 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

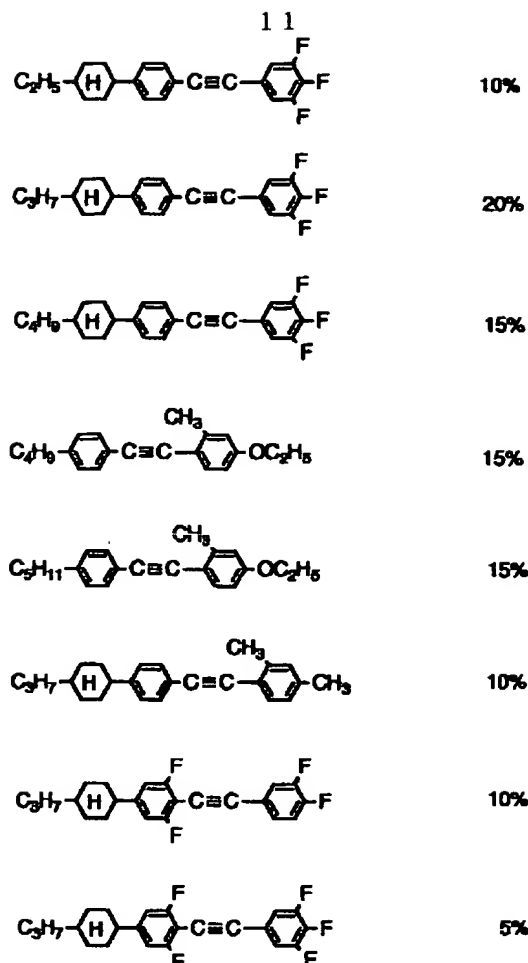
【0056】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で99.6%、80℃で97.1%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で98.8%、80℃で96.4%であった。

【0057】(実施例3) 下記に示した組成から成る液晶組成物(B) 75.52重量%、実施例1で使用した「KU-760」12.0重量%、実施例2で使用した「ISA」12.0重量%、及び「イルガキュア651」0.48重量%(重合性組成物に対し2.0重量%)からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、重合性化合物を硬化させて、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さ12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0058】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

【0059】液晶組成物(B)の組成:

【化2】



【0060】液晶組成物(B)の25℃における比抵抗値は $9.40 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0061】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で99.7%、80℃で98.1%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で98.9%、80℃で96.9%であった。

【0062】(実施例4)実施例1で使用した液晶組成物(A)76.0重量%、実施例1で使用した「KU-760」11.88重量%、実施例2で使用した「ISA」11.88重量%及び「イルガキュア651」0.24重量%(重合性組成物に対し1.0重量%)からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、重合性化合物を硬化させて、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さ12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0063】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

12

【0064】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で99.6%、80℃で98.3%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で98.9%、80℃で97.1%であった。

【0065】(比較例1)実施例1で使用した液晶組成物(A)79.6重量%、「HX-220」(日本化薬社製カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート)12重量%、
10 「LA(1)」(共栄社製ラウリルアクリレート)8重量%及び「イルガキュア651」0.4重量%(重合性組成物に対し2.0重量%)からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、液晶材料及び透明性高分子物質から成る厚さ12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0066】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

【0067】比較例1で使用した「HX-220」は前記方法により精製されたもので、その25℃における比抵抗値は $5.80 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、「LA(1)」は精製を行っていない市販のもので、その25℃における比抵抗値は $7.73 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0068】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で98.5%、80℃で88.9%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で96.8%、80℃で80.8%であった。

【0069】(比較例2)実施例1で使用した液晶組成物(A)79.6重量%、比較例1で使用した「HX-220」12重量%、「LA(2)」(共栄社製ラウリルアクリレート)8重量%及び「イルガキュア651」0.4重量%(重合性組成物に対し2.0重量%)からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製スペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さが12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0070】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

【0071】比較例2で使用した「LA(2)」は前記方法により精製されたもので、その25℃における比抵抗値は $7.20 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

13

【0072】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で98.9%、80℃で91.9%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で97.6%、80℃で84.0%であった。

【0073】(比較例3) 下記に示した組成から成る液晶組成物(C) 75.52重量%、実施例1で使

用した「KU-760」12重量%、実施例2で使

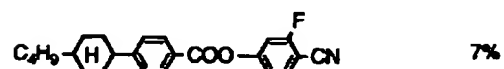
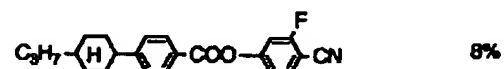
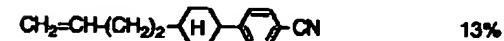
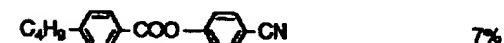
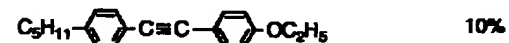
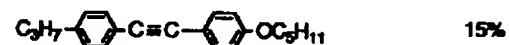
用した「ISA」12重量%、及び「イルガキュア651」0.48重量% (重合性組成物に対し2.0重量%) からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製ス

ペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さが12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0074】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

【0075】液晶組成物(C)の組成:

【化3】



14

【0076】比較例3で使

用した液晶組成物(C)の25℃における比抵抗値は4.81×10¹²Ω・cmであった。

【0077】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で92.4%、80℃で77.1%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で77.6%、80℃で30.9%であった。

【0078】(比較例4) 実施例1で使

用した液晶組成物(A) 76.3重量%、実施例1で使

用した「KU-760」11.5重量%、実施例2で使

用した「ISA」11.5重量%及び「イルガキュア651」0.7重量% (重合性組成物に対し3.0重量%) からなる調光層形成材料を12.0μmのガラスファイバー製ス

ペーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、調光層形成材料が等方性液体状態となる温度に保ちながら、40mW/cm²の紫外線を60秒間照射することによって、液晶組成物及び透明性高分子物質から成る厚さが12.0μmの調光層を有する液晶デバイスを得た。

【0079】このようにして得た液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性固体物質を確認することができた。

【0080】次に、このようにして得た液晶デバイスの電圧保持率を測定したところ、25℃で99.0%、80℃で96.5%であった。また、150℃による耐熱試験を1時間行った後、同様の測定を行なった結果、25℃で91.4%、80℃で87.5%であった。

【0081】実施例1、2及び比較例1、2で使

用した重合性化合物の比抵抗値と、得られた液晶デバイスの耐熱試験前後の80℃における電圧保持率の値を表1にまとめて示した。

【0082】

【表1】

	重合性化合物1と 25℃における比 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	重合性化合物2と 25℃における比 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	耐熱試験前後の 80℃における 電圧保持率 (%)
実施例1	「KU-760」 1.09×10^{15}	「IMA」 4.64×10^{13}	試験前 96.0 試験後 95.0
実施例2	「KU-760」 1.09×10^{15}	「ISA」 1.30×10^{15}	試験前 97.1 試験後 96.4
比較例1	「HX-220」 5.80×10^{11}	「LA(1)」 7.73×10^{11}	試験前 88.9 試験後 80.8
比較例2	「HX-220」 5.80×10^{11}	「LA(2)」 7.20×10^{13}	試験前 91.9 試験後 84.0

【0083】表1にまとめたものは、25℃における比抵抗値が $3.15 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ と高い液晶組成物(A)を使用したものである。表1に示した結果から、重合性化合物の25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものを使用した実施例1及び実施例2の液晶デバイスは、電圧保持率が高く、耐熱性試験の前後においても電圧保持率の値にほとんど変化が見られないのに対し、重合性化合物の25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低いものを使用した比較例1及び比較例2の液晶デバイスは、実施例1及び実施例2の液晶デ

*バイスと比較して、試験前の電圧保持率があまり高くなく、しかも、耐熱性試験によって電圧保持率の値が低下することが理解できる。

【0084】実施例2、3及び比較例3で使用した液晶組成物の比抵抗値と、得られた液晶デバイスの耐熱試験前後の80℃における電圧保持率の値を表2にまとめて示した。

【0085】

【表2】

	液晶組成物と 25℃における比 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	耐熱試験前後の 80℃における 電圧保持率 (%)
実施例2	液晶組成物(A) 3.15×10^{13}	試験前 97.1 試験後 96.4
実施例3	液晶組成物(B) 9.40×10^{14}	試験前 98.1 試験後 96.9
比較例3	液晶組成物(C) 4.81×10^{12}	試験前 77.1 試験後 30.9

【0086】表2にまとめたものは、25℃における比抵抗値が $1.09 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ と $1.30 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の重合性化合物を使用したものである。表1に示した結果から、液晶組成物の25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものを使用した実施例2及び実施例3の液晶デバイスは、電圧保持率が高く、耐熱性試験の前後においても電圧保持率の値にほとんど変化が見られないのに対し、液晶組成物の25℃における比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低いものを使用した比較例3※50

※の液晶デバイスは、実施例2及び実施例3の液晶デバイスと比較して、耐熱性試験前の電圧保持率が低く、しかも、耐熱性試験によって電圧保持率の値が著しく低下することが理解できる。

【0087】実施例2、4及び比較例4で使用した光重合開始剤の重合性組成物に対する重量%と、得られた液晶デバイスの耐熱試験前後の80℃における電圧保持率の値を表3にまとめて示した。

【0088】

【表3】

	光重合開始剤の重合性組成物に対する割合(重量%)	耐熱試験前後の80℃における電圧保持率(%)
実施例4	1.0	試験前 98.3 試験後 97.1
実施例2	2.0	試験前 97.1 試験後 96.4
比較例4	3.0	試験前 96.5 試験後 87.5

【0089】表3にまとめたものは、重合性化合物及び液晶組成物ともに比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものを使用したものである。光重合開始剤の含有量が重合性組成物の2重量%以下である調光層形成材料を用いた実施例4及び実施例2の液晶デバイスは、電圧保持率が高く、耐熱性試験の前後においても電圧保持率の値にほとんど変化が見られないのに対し、光重合開始剤の含有量が重合性組成物の2重量%を超える量を使用した調光層形成材料を用いた比較例4の液晶デバイスは、実施例*

*4及び実施例2の液晶デバイスと比較して、試験前の電圧保持率がほぼ同程度であるが、耐熱性試験によって電圧保持率の値が低下することが理解できる。

【0090】

20 【発明の効果】本発明の製造方法により得られた光散乱型液晶デバイスは、電圧保持率が高く、耐熱性にも優れているので、アクティブ駆動方式に用いる明るくコントラストの良い大型の表示装置に有用である。